

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-214594

(43)Date of publication of application : 04.08.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/11
G03F 7/00
G03F 7/30

(21)Application number : 11-016051

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 25.01.1999

(72)Inventor : SASASHITA KATSUTOSHI
TANAKA SHINJI
ISONO MASANAO

(54) FLEXOGRAPHIC PLATE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To avoid a tacky surface of a flexographic plate material having a water-developable synthetic rubber-containing photosensitive resin layer, to improve adhesion of an original film to the photosensitive layer particularly in exposure and to obtain a photosensitive resin plate for flexographic printing excellent in image reproducibility.

SOLUTION: A coating comprising a mixture of a partially saponified polyvinyl acetate and a rubber latex and a coating comprising a partially saponified polyvinyl acetate having 60-90% saponification degree are successively formed in 0.2-20 μm total thickness on the surface of a flexographic plate material having a water-developable synthetic rubber-containing photosensitive resin layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-214594

(P2000-214594A)

(43) 公開日 平成12年8月4日(2000.8.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/11	5 0 1	G 0 3 F 7/11	5 0 1 2 H 0 2 5
7/00	5 0 2	7/00	5 0 2 2 H 0 9 6
7/30		7/30	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-16051

(22) 出願日 平成11年1月25日(1999.1.25)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 笹下 勝利

愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内

(72) 発明者 田中 眞二

愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内

(72) 発明者 磯野 正直

愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレキシ版材

(57) 【要約】

【課題】水現像可能な合成ゴム系感光性樹脂層を有するフレキシ版材表面の粘着を防止すること、特に露光の際の原図フィルムと感光層との密着性を改良することであり、画像再現性の優れたフレキシ印刷用感光性樹脂版を提供することにある。

【解決手段】水現像可能な合成ゴム系感光性樹脂層を有するフレキシ版材であって、その表面に、次の(a)および(b)の被膜がこの順に設けられており、かつ

(a) および(b) 両被膜の合計厚みが0.2~20 μ mであることを特徴とするフレキシ版材。

(a) 部分ケン化ポリ酢酸ビニルとゴム系ラテックスとの混合物からなる被膜。

(b) ケン化度が60~90モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニルからなる被膜。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】水現像可能な合成ゴム系感光性樹脂層を有するフレキシ版材であって、その表面に、次の（a）および（b）の被膜がこの順に設けられており、かつ

（a）および（b）両被膜の合計厚みが0.2～20 μ mであることを特徴とするフレキシ版材。

（a）部分ケン化ポリ酢酸ビニルとゴム系ラテックスとの混合物からなる被膜。

（b）ケン化度が60～90モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニルからなる被膜。

【請求項2】フレキシ版材の水現像可能な合成ゴム系感光性樹脂層が、親水性ポリマ中に加硫したゴムおよび未加硫ゴムが分散してなることを特徴とする請求項1記載のフレキシ版材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は粘着防止膜を有するフレキシ版材、特に水現像可能な合成ゴム系感光性樹脂層（以下、感光層という）表面に粘着防止膜を有するフレキシ版材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】感光性樹脂印刷版を像形状に露光するに際しては、該樹脂印刷版の感光層の上に原図フィルム（ネガティブまたはポジティブ）を真空密着させて活性光線で露光する方法が主として用いられている。

【0003】しかしながら、感光性樹脂印刷版の感光層表面は、通常粘着性を帯びていることが多く、この粘着性のために原図フィルムを感光層上に真空密着させる際に原図フィルムと感光層との均一な密着が阻害され、したがって画像の均一な焼き付けが不可能となる。また、露光後に原図フィルムを感光層から剥離する際に原図フィルムのゼラチン層が感光層面に転写したり、また感光層の表面が原図フィルムに転写するなどして原図フィルムを損傷することもある。

【0004】特に水現像可能な感光性樹脂印刷版の場合に感光層自体が水との親和性に富むために、空気中の湿度（水分）によって感光層表面の粘着が著しくなり、均一密着が困難になるなどの問題点がある。

【0005】このような問題点を解決する方法としては、例えば感光層表面をサンド吹き付け、ケミカルエッチング、マット化剤を含む樹脂のコーティングなどでマット化することが行われている。

【0006】しかしながら、水現像可能な感光性樹脂印刷版のように多湿な条件によって感光層表面の粘着性が著しく大きくなる場合には、マット化をしても原図フィルムの密着が十分でなく、したがって原図フィルムの密着を高めるために感光層表面を強くマット化すると散乱光の増加により感光画像のシャープさが低下するという重大な問題もある。

【0007】また、原図フィルム自身にマット化したフ

2

イルムを使用する方法も用いられているが、この場合はフィルムコストが高い上に原図フィルム作製が通常のフィルムよりも困難であることが問題となる。さらにこの方法は感光層表面の粘着性が強い場合には密着不良を起こす可能性も大きく、散乱光による画像のシャープさが低下する問題もある。

【0008】このように、原図フィルムと感光層の密着性改良のために種々の手段が行われているが、いずれの方法も感光層表面の粘着性が大きい場合には感光層表面への原図フィルムの均一な真空密着はかなり困難である。

【0009】さらに、前述の原図フィルムの密着不良を改良する他の方法としては例えば感光層表面にケン化度90モル%以上の部分ケン化ポリ酢酸ビニルの層で被覆する方法が提案されている（特開昭51-49803号公報）。

【0010】しかしながらこの方法にも次のような問題点がある。

（1）部分ケン化ポリ酢酸ビニル被膜を設けた後にカバーフィルムを装着する工程や、製版作業で版を内側や外側に曲げると部分ケン化ポリ酢酸ビニル被膜にクラックが入ることが多い。このようなクラックの入った版材を露光すると、クラックの部分で光の散乱が発生するために原図フィルムよりも大きな画像が再現するという重大な問題が発生する。

（2）部分ケン化ポリ酢酸ビニル被膜の上にカバーフィルムを装着した版材では、露光に際してこのカバーフィルムをはがす時に部分ケン化ポリ酢酸ビニル被膜の一部が感光層面からはがれてカバーフィルム面に移る現象が発生する。このようにして、部分ケン化ポリ酢酸ビニル被膜が感光層表面から脱落した部分はネガ密着が不良となり、原図フィルムよりも大きな画像が再現する問題が発生する。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の諸欠点に鑑みなされたもので、その目的とするところは水現像可能な合成ゴム系感光性樹脂層を有するフレキシ版材表面の粘着を防止すること、特に露光の際の原図フィルムと感光層との密着性を改良することであり、画像再現性の優れたフレキシ版材を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明のフレキシ版材は主として次の構成を有する。すなわち、水現像可能な合成ゴム系感光性樹脂層を有するフレキシ版材であって、その表面に、次の（a）および（b）の被膜がこの順に設けられており、かつ

（a）および（b）両被膜の合計厚みが0.2～20 μ mであることを特徴とするフレキシ版材である。

50

(3)

3

の混合物からなる被膜。

(b) ケン化度が60～90モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニルからなる被膜。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明でいう水現像可能な合成ゴム系感光性樹脂層とは水可溶性または水分散性の親水性ポリマと合成ゴムを樹脂成分とし、さらに光重合性不飽和化合物および必要に応じて光増感剤、熱重合禁止剤などからなる組成物から形成された層をいい、これら組成物は例えばスチール、アルミニウム、鉄、ガラス、プラスチックフィルムなどの支持体に任意の厚さに設けられ、感光層を形成する。こうして形成される感光層は、原図フィルムを用いて活性光線により露光したのち水によって未露光分が洗い出される性質を有するものである。

【0014】次に感光層を形成する各成分について説明する。

【0015】本発明の親水性ポリマとは、水に溶解および/または分散する性質を有するポリマをいい、たとえばフィルム状に成形したポリマを水または温水に浸漬し、ブラシ等で擦過したときポリマが全面溶出するか、または一部溶出することにより、あるいはポリマが膨潤離散し水中に分散することによりフィルムが減量あるいは崩壊するものをいう。

【0016】このような親水性ポリマとしては、アルコールおよび/または水に溶解し得るポリマが例としてあげられ、ポリアミド、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロース類等が使用できるが、ポリマ同士あるいはポリマと光重合性不飽和化合物との相溶性などの点からは、主としてポリアミドを使用することが好ましい。

【0017】本発明は、このような親水性ポリマ、特に親水性ポリアミド特有の性質を活用することによって中性水現像ができ、かつ水性インキによる印刷に適用できる。

【0018】本発明において使用される親水性ポリアミドとしては、従来提案されているすべてのものが含まれる。たとえば、特開昭48-72250号公報に示されるような3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸ナトリウムなどを共重合することによって得られるスルホン酸基またはスルホネート基を含有するポリアミド、特開昭49-43465号公報に示されているような分子中にエーテル結合を持つジカルボン酸、ジアミン、あるいは環状アミドのうちいずれか1種類を共重合して得られるところのエーテル結合を有するポリアミド、特開昭50-7605号公報に示されているようなN, N'-ジ(γ-アミノプロピル)ピペラジン等を共重合して得られる塩基性窒素を含有するポリアミドおよびこれらのポリアミドをアクリル酸等で四級化したポリアミド、特開昭55-74537号公報で提案されている分子量150～1500のポリエーテルセグメントを含有する共重

4

合ポリアミド、およびα-(N, N'-ジアルキルアミノ)-ε-カプロラクタムの開環重合またはα-(N, N'-ジアルキルアミノ)-ε-カプロラクタムとε-カプロラクタムの開環共重合で得られるところのポリアミドなどが挙げられる。

【0019】これらの親水性ポリアミドのうちでは、分子量150～1500のポリエーテルセグメントを含有する共重合ポリアミド、より具体的には末端にアミノ基を有しポリエーテルセグメント部分の分子量が150～1500であるポリオキシエチレンと脂肪族ジカルボン酸またはジアミンとから成る構成単位を30～70重量%含有するところの共重合ポリアミドが好ましく用いられる。

【0020】これらの親水性ポリアミドは単独で使用してもよいが2種類以上を混合して使用することもできる。

【0021】本発明において感光性樹脂層に用いる合成ゴムとは、未加硫ゴムあるいは加硫ゴムもしくは両方をいう。加硫したゴムは、未加硫のゴムを加硫したものであるが、未加硫のゴムとしては、特に限定されるものではなく、分子量4万以上のいわゆる固体ゴムを好ましく使用することができ、例えば、高分子量のイソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、シリコンゴム、等の原料ゴムあるいはエラストマーや、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、ブタジエン-アクリル酸共重合体、等のジエン類の共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、等のオレフィン類の共重合体が挙げられる。中でも、ジエン類またはオレフィン類の共重合体は好ましく使用される。これらの未加硫のゴムとしては自己加硫性および非自己加硫性ゴムのいずれもが本発明の実施に相当である。非自己加硫性ゴムは加工温度下にゴムをゴムのゲル含量が少なくとも約80%またはそれ以上の程度まで加硫させるためには加硫剤の存在を必要とする。自己加硫性ゴムは、その名が示すように加硫剤なしでゴムのゲル含量が少なくとも約80%またはそれ以上の程度まで加工温度下で加硫する。

【0022】本発明においてゴムの加硫剤成分は、特に限定されるものではなくジエンゴム加硫に通常使用される加硫剤および加硫剤系が使用可能である。ジエンゴムの加硫に適用しうるすべての加硫剤および促進加硫剤系、例えばパーオキサイド、アジド、キノイドまたは促進硫黄加硫系を本発明の実施に使用できる。マレイミドとパーオキサイドまたはジサルファイド促進剤の組み合わせを使用することができる。ゴムの本質的に完全な加硫を達成せしめるに充分量の加硫剤が使用される。過剰量の加硫剤は避けるべきである。その理由はゴムを完全に加硫させるに必要な量よりもはるかに多い量は性質の

(4)

5

劣悪化たとえば親水性ポリマの水に溶解および／または分散する性質の低下を生ずるからである。

【0023】印刷版材の水現像性と印刷版の水性インキへの適合性を両立させるためには、これら親水性ポリマ中にゴムが分散していることが好ましい。親水性ポリマ中にゴムを分散させる方法としては、親水性ポリマと未加硫のゴムを熔融混合する方法があげられる。その後、場合により該未加硫のゴムを加硫することも行われる。熔融混合とは、二種以上のポリマを軟化点以上の温度で混合することをいう。熔融混合を行なうことにより、連続親水性ポリママトリックス全体に微小サイズのゴム粒子が分散するようになるので、その後該ゴム粒子を加硫することにより、目的とするブレンドポリマを得ることができる。

【0024】ブレンドポリマの製造方法は、親水性ポリマと未加硫のゴム、および要求される場合には加硫剤を混合し、次いで加硫形成を行わせるに充分な温度でこのブレンドを通常の素練り装置例えばバンバリーミキサー、ブラベンダーミキサーまたは2軸等の混合押し出し成形機を使用して素練りする。親水性ポリマとゴムを親水性ポリマを軟化させるに充分な温度で、あるいはより一般的には親水性ポリマが通常の温度で結晶性の場合にはその融点以上の温度で混合する。親水性ポリマとゴムを緊密に混合した後に、必要に応じて加硫剤を加える。加硫温度での加熱および素練りは一般に数分またはそれ以下で加硫形成を完了させるに充分である。しかしより短い時間が所望されている場合には一層高い温度を使用することができる。加硫の形成に適当な温度範囲は親水性ポリマの熔融温度からゴムの分解温度までであり、この範囲は一般に約100℃～250℃であるがその最高温度はゴムの種類、劣化防止剤の存在及び混合時間によっていくらか変化する。典型的にはこの範囲は約130℃～250℃である。好ましい範囲は約150℃～230℃である。良好なゴムの加硫されたブレンドポリマを得るためには、混合を中止することなく加硫が起こるまで続けることが好ましい。

【0025】親水性ポリマとゴムの混合比率は、1：9～8：2が好ましく、より好ましくは1：9～5：5である。

【0026】親水性ポリマの使用量は全感光性樹脂組成物中で3～40重量%であることが好ましく、より好ましくは5～20重量%である。親水性ポリマの使用量がかかる範囲内であれば、現像性が低下し生版の形態保持性が低下することなく、刷版の耐水性が低下し耐刷性が悪くなることもない。

【0027】ゴムの使用量は全感光性樹脂組成物中で10～80重量%であることが好ましく、より好ましくは30～70重量%である。このゴムとはブレンドポリマのゴムはもちろん感光性樹脂組成物調製時に添加されるゴムエマルジョン、加硫されたゴムの微粒子も含まれ

6

る。ゴムの使用量がかかる範囲内であれば刷版の柔軟性が低下することなく、現像性も低下することもない。

【0028】親水性ポリマとゴムの合計量は全感光性樹脂組成物中で20～90重量%であることが好ましく、より好ましくは50～80重量%である。合計量がかかる範囲内であれば得られた版表面の粘着が大きくなったり、版の形態保持性が損なわれることもなく、版の感光特性、特に画像再現性が低下することもない。

【0029】本発明のフレキシ版材の感光層に用いる光架橋剤である分子中にエチレン性二重結合を有する光重合性不飽和化合物としては、公知のものが挙げられ、親水性ポリマーと一定程度以上の相溶性のあるものが使用される。

【0030】具体的には、次のようなものが挙げられる。2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどの水酸基を有するモノアクリレートおよびモノメタクリレート。エチレングリコールなどの多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸などの不飽和カルボン酸の反応によって得られる多価アクリレートおよび多価メタクリレート。グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、3、4-エポキシシクロヘキシルアクリレート、3、4-エポキシシクロヘキシルメタクリレートなどの不飽和エポキシ化合物。エチレングリコールジグリシジルエーテルなどの多価グリシジルエーテルとアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸の反応によって合成されるところの水酸基を有する多価アクリレートおよび多価メタクリレート。グリシジルメタクリレートなどの不飽和エポキシ化合物とアクリル酸またはメタクリル酸などの不飽和カルボン酸の反応によって合成されるところの水酸基を有する多価アクリレートおよび多価メタクリレート。アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドまたはN-メチロールメタクリルアミドと多価アルコールの縮合反応によって得られる多価アクリルアミドおよび多価メタクリルアミドなどのアクリルアミド系の光重合性モノマーなどであり、好ましくは水酸基を有するアクリルまたはメタクリル酸エステル類およびアクリルまたはメタクリルアミド類が使用される。

【0031】感光性樹脂組成物中の光重合性不飽和化合物の割合は10～80重量%の範囲にあることが好ましい。より好ましくは10～60重量%である。感光性樹脂組成物中の光重合性不飽和化合物の割合が10重量%

(5)

7

未満であると、光重合によって生成する架橋構造の密度が不足するために水を主成分とする水性インキの希釈溶剤に対して膨潤しやすくなり印刷中にベタ部の膨潤破壊、印刷不良を生じやすくなる。しかも、架橋密度の不足により十分な画像再現性が得られない。また高品質な画像再現性を得るために架橋性のより高い光重合性不飽和化合物を使用すると印刷版材の刷版硬度が高くなり被印刷物へのインキ着肉性が低下し良好な印刷物ができなくなる。逆に感光性樹脂組成物中の光重合性不飽和化合物の割合が80重量%を越えると光重合によって生成する架橋構造の密度が過剰となるために、製版されたレリーフが非常に脆くなり、そのため印刷中にレリーフにクラックが入るなどの問題が発生する。

【0032】本発明における光重合開始剤としては、従来公知の光重合開始剤が全て使用できる。例えば、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類、アセトフェノン類、ジアセチル類などがある。これらの光重合開始剤は感光性樹脂組成物全量に対して0.01～10重量%の範囲で使用できる。

【0033】本発明の感光性樹脂組成物に親水性ポリマーと光重合性不飽和化合物との相溶助剤としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類、N-エチル-p-トールエンスルホンアミド、N-ブチルベンゼンスルホンアミド、N-メチルベンゼンスルホンアミドなどを添加することも可能である。これらの多価アルコール類、スルホンアミド系化合物は光重合部分の柔軟性をより高めてレリーフクラックの発生を防止する効果が認められる。このような多価アルコール、スルホンアミド系化合物は感光性樹脂組成物に対して30重量%以下の範囲で使用できる。

【0034】本発明の感光性樹脂組成物の熱安定性を向上させるために従来公知の重合禁止剤を使用することができる。好ましい熱重合禁止剤としては、フェノール類、ハイドロキノン類、カテコール類などが挙げられる。これらの熱重合禁止剤は組成物全量に対して0.01～5重量%の範囲で使用することができる。また、染料、顔料、界面活性剤、消泡剤、紫外線吸収剤、香料などを添加することができる。

【0035】本発明のフレキシ版材の粘着防止を有する(a)の被膜(以下第1層という)は、部分ケン化ポリ酢酸ビニルとゴム系ラテックスとの混合物から形成されている。ここで用いられる部分ケン化ポリ酢酸ビニルは、合成方法の如何にかかわらず公知のものであればどのようなものでも使用可能であるが、より好ましくはケン化度が40～90モル%の範囲である。かかる範囲であれば、水現像が容易で、部分ケン化ポリ酢酸ビニルの結晶性の高さに由来する活性光線の散乱が発生せず画像

8

のシャープさが保たれる。

【0036】本発明の第1層に使用するゴム系ラテックスはどのようなものでも使用可能である。このゴム系ラテックスは感光層に使用している合成ゴムと同一であるのが好ましいが、別のものであっても合成ゴム同志の親和性は極めて良好であるので第1層の被膜の脱離を防止する作用を十分に発揮する。ここで合成ゴムとは未加硫ゴムあるいは加硫ゴムもしくは両方をいうが、このような合成ゴムとしては、次のようなものが挙げられる。加硫したゴムは、未加硫のゴムを加硫したものであるが、未加硫のゴムとしては、特に限定されるものではなく、分子量4万以上のいわゆる固体ゴムを好ましく使用することができ、例えば、高分子量のイソpreneゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロpreneゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、エビクロロヒドリンゴム、シリコンゴム、等の原料ゴムあるいはエラストマーや、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソprene共重合体、ブタジエン-アクリル酸共重合体、等のジエン類の共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、等のオレフィン類の共重合体が挙げられる。中でも、ジエン類またはオレフィン類の共重合体は好ましく使用される。これらの合成ゴムの微粒子が水に分散した形態のものがラテックスと呼ばれている。これらのゴム系ラテックスは一種のみならず2種以上を混合して用いることも可能である。

【0037】第1層は部分ケン化ポリ酢酸ビニルとゴム系ラテックスの2成分を任意の割合で混合した組成とすることが可能である。好ましい割合としては部分ケン化ポリ酢酸ビニル5重量部に対してゴム系ラテックス95～2重量部である。しかしながら部分ケン化ポリ酢酸ビニル単独の場合には、水現像可能な合成ゴム系の感光層と第1層との間の接着力が不足するために、カバーフィルムの剥離時や露光作業時に第1層脱離が発生する。また、ゴム系ラテックス単独の場合には、第1層と(b)の被膜(以下第2層という)との間の接着力が不足するために、第2層の脱離が発生することがある。しかし、本発明の第1層、すなわち部分ケン化ポリ酢酸ビニルとゴム系ラテックスを混合した層を用いた場合には、粘着防止のための第2層は感光層に強固に接着される。そのため、部分ケン化ポリ酢酸ビニル被膜を感光層上に直接設けた従来例の場合に見られる粘着防止膜の脱落は完全に防止される。

【0038】本発明の(b)の被膜(以下第2層という)に用いられる部分ケン化ポリ酢酸ビニルは合成方法の如何にかかわらずケン化度が60～90モル%の範囲であれば全てのものが使用可能である。ケン化度が90モル%を越える部分ケン化ポリ酢酸ビニルを使用した場合には、部分ケン化ポリ酢酸ビニルの結晶性の高さに由来する活性光線の散乱が発生して画像のシャープさが低

(6)

9

下する。ケン化度が60モル%以下となると多湿時には部分ケン化ポリ酢酸ビニル自体が粘着性を帯びるために原図フィルムの密着改良効果が小さくなる。以上の理由から第2層に使用する部分ケン化ポリ酢酸ビニルのケン化度は60～90モル%の範囲であることが必要である。

【0039】このような2層構造を有する本発明の粘着防止膜の厚さ（(a)、(b)両被膜の合計の厚さ）は0.2～20 μ mの範囲にあることが必要である。0.2 μ m以下であると、感光層面の影響が出て第2層の部分ケン化ポリ酢酸ビニル面にも粘着性が発生する。厚さが20 μ m以上になると原図フィルムと感光層との間に距離ができるため活性光線の拡散が発生するので画像のシャープさの低下が明らかになる。以上の理由から第1層と第2層との厚さの合計は0.2～20 μ mの範囲でなければならない。

【0040】本発明のフレキシ版材のうち、第2層のケン化度が60～90モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニル被膜は表面の粘着防止の働きを受け持っている。第1層の部分ケン化ポリ酢酸ビニルとゴム系ラテックスとの混合物からなる被膜は、第2層が感光層から脱離するのを防止する役割を果たしている。このように役割の異なる2層構造をとることによって、例えば部分ケン化ポリ酢酸ビニル被膜を水現像可能な合成ゴム系感光性フレキシ印刷基板の感光層上に直接設けた場合に見られるような部分ケン化ポリ酢酸ビニル被膜の脱離するのを防止することが可能となった。また、これらの2層はいずれも水現像時に完全に感光面から溶出脱落するので現像後の版面には全く残留しない。したがって、印刷時には全く悪影響を及ぼさない。

【0041】このような2層構造をもつた薄い被膜を感光層上に設ける方法としては各種の方法が可能である。グラビアコート、ロールコート、カーテンフローコート、スプレなどを使用して感光層上に第1層の部分ケン化ポリ酢酸ビニルとゴム系ラテックスとの混合物の溶液を塗布して乾燥した後に、その上に第2層の部分ケン化ポリ酢酸ビニル溶液を同様に塗布乾燥して粘着防止膜を設けることも可能である。

【0042】最も簡便な方法は、感光層保護用カバーフィルムとして使用するフィルム上に、まず第2層の部分ケン化ポリ酢酸ビニル溶液を塗布乾燥し、その上に第1層の部分ケン化ポリ酢酸ビニルとゴム系ラテックスとの混合物の溶液を塗布乾燥してフィルム上に2層構造をもつた薄い被膜を作り、この被膜が感光層に接するようにしてカバーフィルムを圧着する方法である。このようにしてカバーフィルムを装着した版材は、活性光線の露光に先だってカバーフィルムを剥がす際に感光層と第1層の接着力および第1層と第2層の接着力が強いために2層構造をもつ被膜全体が感光層側に転写するので、第2層の部分ケン化ポリ酢酸ビニルの被膜が版表面となり原

10

図フィルムとの密着性が良好となる。カバーフィルムとしてマット化されたものを使用すれば、感光層側に転写された第2層の部分ケン化ポリ酢酸ビニル被膜の表面もマット化されることになり原図フィルムの密着性は極めて良好となる。このようなカバーフィルムとしては、ポリエステルフィルムが酸素透過率、寸法安定性などの面から最適であるが、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、アセテートフィルム、塩化ビニルフィルム、セロファンなども使用可能である。これらのフィルムをマット化する方法としてはサンド吹き付け、ケミカルエッチング、マット化剤を含む樹脂のコーティングなどが考えられる。またサンド吹き付け、ケミカルエッチングを行ったマットフィルムに樹脂を薄く塗布してマットの程度を調整したものも可能である。

【0043】本発明の粘着防止膜を実施した場合には、従来の方法に比べて次のような点が改善される。

(1) パウダ等を塗布する方法ではないので作業者の熟練が不要である。

(2) 感光層自体の粘着性が強い場合にも、原図フィルムと接触する面には部分ケン化ポリ酢酸ビニルの被膜が面全体に形成されているので原図フィルムの密着が容易である。

(3) ケン化度が60～90モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニルは結晶性が低いために活性光線の散乱がほとんど起こらないので極めてシャープな画像が再現される。

(4) 部分ケン化ポリ酢酸ビニルとゴム系ラテックスとの混合物からなる第1層が、ケン化度が60～90モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニルから成る第2層と合成ゴム系感光層との接着層の働きをするために、カバーフィルムの剥離時や露光作業時に部分ケン化ポリ酢酸ビニル被膜が感光層から脱離する現象および粘着防止膜にクラックの入る現象が完全に防止できる。

【0044】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0045】

【実施例】

実施例1

第1層用組成物として、ケン化度71～75モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニル（ゴセノールKP-06 日本合成化学（株）製品）を10重量部、ゴム系ラテックスとしてカルボキシル変性ブタジエン・アクリロニトリル共重合ラテックス（ラックスター1570B 固形分濃度42% 大日本インキ化学工業（株）製）90重量部を水/エタノール=50/50（重量比）の混合溶剤に濃度15%（重量）となるように80℃で溶解して原液を調製した。

【0046】第2層組成物として、ケン化度78～82モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニル（ゴセノールKH-17 日本合成化学（株）製品）を水/エタノール=40/60（重量比）の混合溶剤に濃度10%（重量）

(7)

11

となるように80℃で溶解して原液を調製した。

【0047】カバーフィルムとしてサンドマット化ポリエステルフィルム（厚さ75μm）を選び、このマット面にグラビアコートでまず第2層用原液を乾燥膜厚1μmになるように塗布し、120℃で30秒乾燥した。その上に、第1層用原液を乾燥膜厚1.5μmになるように塗布し、120℃で30秒乾燥した。このようにしてマット化ポリエステルフィルム上に、フィルム側に第2層、その上に第1層の2層構造をもつコーティングを行った。

【0048】水現像可能な合成ゴム系感光性フレキシ版材として、樹脂成分として親水性ポリアミド（ε-カプロラクタム／ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩／α、ω-ジアミノプロピルポリオキシエチレン（数平均分子量1000）とアジピン酸の等モル塩＝20／20／60（重量比）の共重合ポリアミド）20部とカルボキシル化ニトリルブタジエンゴム（Nipol 1072 日本ゼオン（株）製）20部と部分架橋タイプニトリルブタジエンゴム（Nipol DN214 日本ゼオン（株）製）20部とブタジエンゴム（Nipol BR-122 20 0L 日本ゼオン（株）製）40部を10分間溶解混合して得られたポリマブレンド物40部とメチレンビスナフタリンスルホン酸ナトリウム2重量部を密閉式ミキサーで160℃で3分混練し、ついでブタジエンラテックス（Nipol LX111NF 不揮発分55% 日本ゼオン（株）製）固形分換算10部、カルボキシ変性アクリルブタジエンラテックス（DM811 不揮発分50% 大日本インキ化学（株）製）固形分換算15部と、重合性不飽和化合物としてフェノキシポリエチレングリコールアクリレート20重量部とグリセリンジグリシジリアクリレート12重量部を加えて140℃で15分混練し、さらに光開始剤としてジメチルベンジルケタール1重量部を加えて140℃で10分混練した。このようにして得られた厚さ3mmの感光性フレキシ版材を選んだ。この版材の表面は著しい粘着性が存在するためにネガフィルムの密着は極めて困難であった。

【0049】この感光性樹脂層上に上記コーティングで得られた2層構造を有するカバーフィルムをコーティング面が感光層に接するようにして80℃で熱圧着した。

【0050】このようにして得られた感光性フレキシ印刷基板からカバーフィルムを剥離する際に、第2層の部分ケン化ポリ酢酸ビニル被膜が感光層表面から浮き上がって脱離することもなく容易にカバーフィルムを剥離することができた。フィルム上のコーティング層は完全に感光層上に転写されており、表面に粘着性は全く認められなかった。

【0051】2層構造の粘着防止膜を有する版材にネガフィルムを載せて真空密着したところ全く問題なく密着することがわかった。露光作業中にも粘着防止膜が脱離することは全く発生しなかった。

12

【0052】このようにして露光した版材を、水を入れたブラシ式洗いだし機（液温35℃）で現像を行なった。現像後の版面を顕微鏡で観察し粘着防止膜が版面に全く残留してないことを確認した。得られたレリーフ像を評価した結果、粘着防止膜を設けることによって画像のシャープさは全く低下せず、白抜き部分の深さも全く低下してないことが確認された。この印刷版を使用して水性インキを用いた10000枚のフレキシ印刷試験においても、粘着防止膜による悪影響は全く認められず 10 良好な印刷物を得た。

【0053】比較例1

実施例1において、第2層の部分ケン化ポリ酢酸ビニル単独原液のみを同じくサンドマット化ポリエステルフィルム（厚さ75μm）に同一条件で塗布した1層コーティングカバーフィルムを試作し、同じように感光層上に熱圧着した。

【0054】このようにして得られた感光性フレキシ印刷基板からカバーフィルムを剥離する際に、部分ケン化ポリ酢酸ビニル被膜が感光層表面から浮き上がって脱離する現象が認められた。

【0055】実施例2

第1層用組成物として、ケン化度50モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニル5重量部と実施例1と同じゴム系ラテックスとしてカルボキシル変性ブタジエン・アクリロニトリル共重合ラテックス（ラックスター1570B 固形分濃度42%大日本インキ化学工業（株）製）95重量部を水／エタノール＝60／40（重量比）の混合溶剤に濃度15%（重量）となるように80℃で溶解して原液を調製した。

【0056】第2層組成物として、ケン化度78～82モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニル（ゴーセノールKL-05 日本合成化学（株）製品）を水／エタノール＝40／60（重量比）の混合溶剤に濃度15%（重量）となるように80℃で溶解して原液を調製した。

【0057】カバーフィルムとして、ケミカルマット化したポリエステルフィルム（厚さ100μm）を選び、これに実施例1と同様にして2層コーティングを行った。第2層の膜厚が1.5μm、第1層も1.5μmで合計膜厚は3μmであった。

【0058】このカバーフィルムを実施例1と同じ水現像可能な合成ゴム系感光性フレキシ版材に80℃で熱圧着した。この版材のカバーフィルムの剥離および露光時に粘着防止膜の脱離は全く発生しなかった。ネガフィルムの真空密着も容易であり、焼きボケも全く発生しないことを確認した。

【0059】このようにして露光した版材を、水を入れたブラシ式洗いだし機（液温35℃）で現像を行なった。現像後の版面を顕微鏡で観察し粘着防止膜が版面に全く残留してないことを確認した。得られたレリーフ像を評価した結果、粘着防止膜を設けることによって画像 50

(8)

13

のシャープさは全く低下せずネガを忠実に再現し、白抜き部分の深さも全く低下してないことが確認された。この印刷版を使用して水性インキを用いた200000枚のフレキシ印刷試験においても、粘着防止膜による悪影響は全く認められず良好な印刷物を得た。

【0060】比較例2

実施例2の第2層用として、部分ケン化ポリ酢酸ビニルをケン化度91～94モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニル（ゴーセノールAL-06 日本合成化学（株）製品）に代えた以外は、全て実施例2と同様にして水現像可能な合成ゴム系感光性フレキシ版材を得た。この版材のカバーフィルムの剥離および露光時に粘着防止膜の脱離は発生しなかった。ネガフィルムの真空密着も容易であり、焼きボケも全く発生しないことを確認した。

【0061】このようにして露光した版材を、水を入れたブラシ式洗いだし機（液温35℃）で現像を行なった。現像後の版面を顕微鏡で観察し粘着防止膜が版面に全く残留してないことを確認した。得られたレリーフ像を評価した結果、画像のシャープさは低下しており、ネガ上で幅200μmの細線が240μmに再現されていることがわかった。また白抜き部分の深さもかなり浅くなっていることが確認された。部分ケン化ポリ酢酸ビニルとしてケン化度90モル%以上のものを使用すると活性光線の散乱による悪影響が顕著になることが明らかになった。

【0062】比較例3

実施例2の2層コーティングの第2層の膜厚を0.1μm、第1層を0.05μmで合計膜厚を0.15μmに代えた以外は、全て実施例2と同様にして水現像可能な合成ゴム系感光性フレキシ版材を得た。この版材のカバーフィルムの剥離および露光時に粘着防止膜の脱離は全く発生しなかったが粘着防止膜があまりに薄いために感光層面の影響が出て第2層の部分ケン化ポリ酢酸ビニル面にも粘着性が発生して、ネガフィルムの真空密着が難しく焼きボケが発生した。

【0063】比較例4

実施例2の2層コーティングの第2層の膜厚を10μm、第1層を20μmで合計膜厚を30μmに代えた以外は、全て実施例2と同様にして水現像可能な合成ゴム系感光性フレキシ版材を得た。この版材のカバーフィルムの剥離および露光時に粘着防止膜の脱離は全く発生しなかった。ネガフィルムの真空密着も容易であった。

【0064】このようにして露光した版材を、水を入れたブラシ式洗いだし機（液温35℃）で現像を行なった。現像後の版面を顕微鏡で観察し粘着防止膜が版面に全く残留してないことを確認した。得られたレリーフ像を評価した結果、画像のシャープさは低下しており、ネ

14

ガ上で幅200μmの細線が250μmに再現されていることがわかった。また白抜き部分の深さもかなり浅くなっていることが確認された。粘着防止膜の厚さが20μm以上になると原図フィルムと感光層との間に距離ができるため活性光線の拡散が発生するので画像のシャープさの低下が明らかとなった。

【0065】実施例3

実施例1と同じ水現像可能な合成ゴム系感光性フレキシ版材を選んだ。

【0066】第1層として、実施例2と同じケン化度50モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニル5重量部とゴム系ラテックスとしてカルボキシル変性ブタジエン・スチレン共重合ラテックス（ラックスター7310k 固形分濃度49% 大日本インキ化学工業（株）製）95重量部を水/エタノール=60/40（重量比）の混合溶剤に濃度20%（重量）となるように80℃で溶解して原液を調製した。この溶液をカーテンフローコータを使用して感光層上に直接塗布し、80℃で10分乾燥した。その上に第2層として、実施例2と同じケン化度78～82モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニル（ゴーセノールKL-05 日本合成化学（株）製品）の15%溶液をカーテンフローコータで塗布し、80℃で10分乾燥して感光層上に2層構造を有する粘着防止膜を設けた。粘着防止膜の膜厚は合計で10μmであった。

【0067】この粘着防止膜のうえにごく少量の水を供給しながら、サンドマット化したポリエステルフィルム（厚さ100μm）にあらかじめエポキシ樹脂を塗布キュアすることによりマットの程度を弱めたフィルムを80℃で熱圧着した。この版材のカバーフィルムの剥離および露光時に粘着防止膜の脱離は全く発生しなかった。第2層の表面はマット化されているために、ネガフィルムの真空密着も極めて良好であった。

【0068】現像および画像再現性に粘着防止膜による悪影響は全く認められず、この印刷版を使用して水性インキを用いた100000枚のフレキシ印刷試験を行なったが、粘着防止膜による悪影響は全く認められず良好な印刷物を得た。

【0069】

【発明の効果】本発明の水現像可能な合成ゴム系感光性樹脂層の表面の粘着防止膜は、高度の画像再現性を与えるものであり、かつ良好な水現像性を有し、水性インキへの適合性を満足するものである。したがって、水性インキその他のフレキシインキを使用したフレキシ印刷において印刷耐性が優れたフレキシ印刷版材を与え、かつ良好なゴム弾性を有する水現像性のフレキシ版材を与えることができる。

(9)

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA04 AA14 AA15 AA16
AB02 AC01 AD01 BC13 BC31
BC51 BC55 BJ03 CB07 CB23
CB52 DA05 DA06 FA17
2H096 AA02 BA06 CA20 EA02 GA08